

**No English title available .**

Patent Number: DE19859584  
Publication date: 2000-06-29  
Inventor(s): SCHNEIDER NORBERT (DE); SCHUHMACHER PETER (DE); MEYER FRANK (DE)  
Applicant(s): BASF AG (DE)  
Requested Patent: ☐ DE19859584  
Application Number: DE19981059584 19981222  
Priority Number(s): DE19981059584 19981222  
IPC Classification: G02F1/13; C09K19/06; C09K19/38; C09K19/58  
EC Classification: C09K19/20A, C09K19/38, C09K19/58B2  
Equivalents: ☒ EP1144547 (WO0037585), B1, ☐ WO0037585

---

**Abstract**

---

The invention relates to the utilization of polymerizable liquid crystal compounds for the production of optical elements having color and polarization-selective reflection and to optical elements containing said compounds in monomeric or polymerized form.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 59 584 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**G 02 F 1/13**  
C 09 K 19/06  
C 09 K 19/38  
C 09 K 19/58

⑲ Aktenzeichen: 198 59 584.0  
⑳ Anmeldetag: 22. 12. 1998  
㉑ Offenlegungstag: 29. 6. 2000

**DE 198 59 584 A 1**

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE  
  
⑦④ Vertreter:  
Kinzebach und Kollegen, 81679 München

⑦② Erfinder:  
Meyer, Frank, Dr., 69115 Heidelberg, DE; Schneider,  
Norbert, 67122 Altrip, DE; Schuhmacher, Peter, Dr.,  
68163 Mannheim, DE

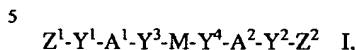
**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤④ Verwendung polymerisierbarer flüssigkristalliner Substanzen zur Herstellung optischer Bauelemente  
⑤⑦ Die Erfindung betrifft die Verwendung polymerisierbarer flüssigkristalliner Verbindungen für die Herstellung optischer Elemente mit farb- und polarisationsselektiver Reflexion sowie optische Elemente, enthaltend diese Verbindungen in monomerer oder polymerisierter Form.

**DE 198 59 584 A 1**

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung polymerisierbarer flüssigkristallinen Verbindungen der allgemeinen Formel I



worin

- $Z^1, Z^2$  unabhängig voneinander für einen Rest mit reaktiven, polymerisierbaren Gruppen, stehen;  
 $Y^1-Y^4$  unabhängig voneinander für eine chemische Einfachbindung, -O-, -S-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR- stehen, wobei mindestens eine der Gruppen  $Y^3$  und  $Y^4$  -O-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR- bedeutet, und R für  $C_1-C_4$ -Alkyl steht;  
 $A^1, A^2$  unabhängig voneinander für einen Spacer mit 2 bis 30 C-Atomen stehen, in welchem die Kohlenstoffkette gegebenenfalls durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder  $C_1-C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen ist; und,  
M eine mesogene Gruppe steht;  
für die Herstellung optischer Elemente mit farb- und polarisationsselektiver Reflexion sowie optische Elemente, enthaltend Verbindungen der allgemeinen Formel I in monomerer oder polymerisierter Form. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung von Flüssigkristallzusammensetzungen, welche wenigstens eine Verbindung der Formel I und gegebenenfalls eine oder mehrere chirale Verbindungen enthalten, für die Herstellung optischer Elemente mit farb- und polarisationsselektiver Reflexion.

Zahlreiche Verbindungen gehen beim Erwärmen vom kristallinen Zustand mit definierter Nah- und Fernordnung der Moleküle nicht direkt in den flüssigen, ungeordneten Zustand über, sondern durchlaufen dabei eine flüssigkristalline Phase, in welcher die Moleküle zwar beweglich sind, die Molekülachsen jedoch eine geordnete Struktur ausbilden. Gestreckte Moleküle bilden oft nematische flüssigkristalline Phasen, die durch eine Orientierungsfernordnung durch Parallelagerung der Moleküllängsachsen gekennzeichnet sind. Enthält eine derartige nematische Phase chirale Verbindungen, entsteht eine sogenannte cholesterische Phase, welche durch eine helixartige Überstruktur der Moleküllängsachsen gekennzeichnet ist. Die chirale Verbindung kann dabei die flüssigkristalline Verbindung selbst sein, oder sie kann als chiraler Dotierstoff einer nematischen flüssigkristallinen Phase zugesetzt sein.

Flüssigkristalline Materialien weisen bemerkenswerte optische Eigenschaften auf, die auf ihrem anisotropen Ordnungszustand beruhen. Der flüssigkristalline Ordnungszustand tritt jedoch nur in einem begrenzten Temperaturbereich auf. Oft liegt der Temperaturbereich, in dem flüssigkristalline Phasen auftreten, weit oberhalb der gewünschten Anwendungstemperatur oder erstreckt sich nur über ein kleines Temperaturintervall.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die für die Materialeigenschaften erwünschten Ordnungsstrukturen auch im festen Zustand zu erhalten und zu fixieren. Neben glasartigem Erstarren beim Abkühlen aus dem flüssigkristallinen Zustand besteht die Möglichkeit des Einpolymerisierens in polymere Netzwerke oder, für den Fall, dass die flüssigkristallinen Verbindungen polymerisierbare Gruppen enthalten, der Polymerisation der flüssigkristallinen Verbindungen selbst.

Die cholesterische flüssigkristalline Phase weist bemerkenswerte Eigenschaften auf, die die Verwendung von cholesterischen Flüssigkristallen oder Stoffgemischen, die cholesterische Phasen aufweisen, für die Verwendung als Farbfilter und Polarisatoren geeignet erscheinen lassen.

Cholesterische Flüssigkristalle können durch geeignete Orientierungsverfahren in eine verdrehte Struktur gebracht werden. Der Drehsinn kann, abhängig von der verwendeten chiralen Komponente, sowohl links- als auch rechtshändig sein. Diese verdrehte Anordnung der Flüssigkristallmoleküle führt zu der bekannten selektiven Reflexion der cholesterischen Flüssigkristalle (siehe beispielsweise H. Kelker, R. Matz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980, Kap. 7, S. 293 ff.): zirkular polarisiertes Licht, dessen Wellenlänge und Drehsinn mit der Ganghöhe des Flüssigkristalls übereinstimmen, wird vollständig reflektiert. Entgegengesetzt zirkular polarisiertes Licht beziehungsweise solches mit abweichender Wellenlänge kann den cholesterischen Flüssigkristall ungehindert passieren.

Von weißem unpolarisiertem Licht, welches sämtliche Wellenlängen und Polarisationszustände enthält, wird dementsprechend nur eine schmale zirkular polarisierte Bande reflektiert. Cholesterische Flüssigkristalle können daher als wellenlängenselektive Reflektoren beziehungsweise Polarisatoren eingesetzt werden. Vor allem auch die Möglichkeit, durch geeignete Wahl von Art und Anteil der chiralen Gruppen im cholesterischen Flüssigkristall, Reflexionswellenlängen vom nahen Ultraviolett bis weit in den infraroten Wellenlängenbereich realisieren zu können, ist ein außerordentliches Vorteil der cholesterischen Flüssigkristalle.

Die Verwendung von cholesterischen Flüssigkristallen für die Herstellung von Farbfiltern und Polarisatoren ist beispielsweise aus US-A-3,679,290 oder R. Maurer, D. Andrejewski, F.-H. Kreuzer, A. Miller, Polarizing Color Filters Made from Cholesteric LC-Silicones, SID Digest 1990, S. 110-113 oder M. L. Tsai, S. H. Chen, S. D. Jacobs, Optical Notch Filters using Thermotropic Liquid Crystalline Polymers, Appl. Phys. Lett. 1989, 24 (54), S. 2395-2397, oder EP 0 685 749 B1 bekannt.

Des weiteren wird in folgenden Schriften die Verwendung cholesterischer Flüssigkristalle für die Bildung optischer Elemente beschrieben: JP 10197722 A, WO 98/43225, EP 0 859 969, US 5,793,456, GB 23 24 382, US 5,825,444, EP 0 720 041, EP 0 634 674, GB 23 21 529, US 5,762,823, US 3,679,290, US 5,751,384, GB 23 15 072.

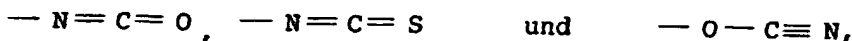
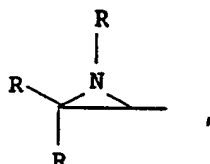
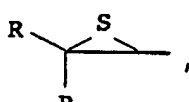
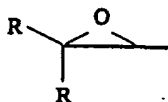
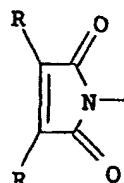
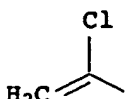
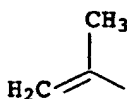
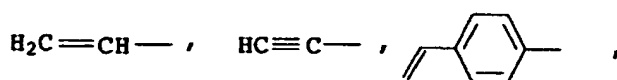
Für die Herstellung optischer Komponenten ist es notwendig, die cholesterischen Flüssigkeiten oder Stoffgemische, die eine cholesterische Phase aufweisen, mit geeigneten Verfahren zu orientieren und nach erfolgter Orientierung zu fixieren. Ein Orientieren der Flüssigkristalle erfolgt in der Regel bei erhöhten Temperaturen im Bereich der cholesterischen Phase durch mechanisches Scheren eines cholesterischen Films zwischen zwei Glasplatten. Häufig sind diese Glasplatten zusätzlich mit Orientierungsschichten versehen, die eine störungsfreie Orientierung gewährleisten sollen. Diese Orientierungsschichten bestehen in der Regel aus geriebenen Polyimidschichten oder Polyvinylalkohol, oder es werden elektrische oder magnetische Felder zusätzlich angelegt, um eine gute Orientierung zu gewährleisten. Entschei-

dender Einflussfaktor für die Geschwindigkeit der Orientierung ist dabei die Viskosität der verwendeten cholesterischen Substanz. Die Fixierung der cholesterischen Phase kann dadurch erfolgen, dass ein Monomergemisch mit cholesterischer Phase durch eine schnelle Vernetzungsreaktion wie eine Photopolymerisation eingefroren werden kann. Alternativ hierzu können aber auch Polymere cholesterischer Materialien durch Unterkühlen in die Glasphase konserviert werden. Für die Verwendung von cholesterischen Flüssigkristallen in optischen Elementen ist es notwendig, dass sich geeignete Materialien in automatisierbare, großflächig ausbärbare Prozesse derart orientieren lassen, dass sich fehlerfrei cholesterische Filme erhalten lassen. Durch die üblicherweise erhaltenen Multidomänen leidet die optische Qualität der Filme und den hohen Anforderungen an optischen Elementen, wie hohe Reflektivität für streng rechts- oder linkshändig zirkular polarisiertes Licht, kann nicht mehr entsprochen werden. Im Weiteren werden an optische Bauelemente hohe Anforderungen gestellt in Bezug auf Temperatur- und Lichteigenschaften. So werden optische Bauteile, wie Polarisatoren, Notch-Filter, Farbfilter und Kompensationsfolien bei der Display-Herstellung kurzfristig Temperaturen von bis zu 200 W ausgesetzt, wodurch keine Beeinflussung der optischen Qualitäten der Bauteile auftreten darf.

Für den Bau optischer Elemente galt es Materialien zu finden, welche neben einer hohen Orientierbarkeit bei möglichst niedrigen Temperaturen während der Verarbeitung eine hohe Stabilität der polymerisierten Filme mit exzellenten optischen Eigenschaften hervorbringen. Die erfindungsgemäßen optischen Elemente lassen sich durch den Einsatz der eingangs beschriebenen polymerisierbaren flüssigkristallinen Verbindungen und diese enthaltende Flüssigkristallzusammensetzungen erhalten.

Unter Polymerisation werden hierbei alle Aufbaureaktionen von Polymeren verstanden, also Additionspolymerisationen als Kettenreaktionen, Additionspolymerisationen als Stufenreaktionen sowie Kondensationspolymerisationen.

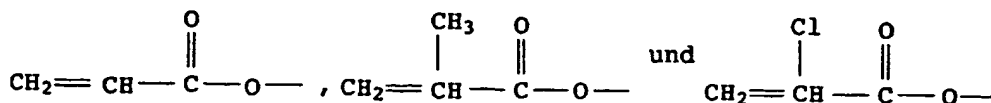
Bevorzugte Reste  $Z^1$  und  $Z^2$  sind



wobei die Reste R für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl stehen und gleich oder verschieden sein können.

Von den reaktiven polymerisierbaren Gruppen können die Cyanate spontan zu Cyanuraten trimerisieren und sind daher bevorzugt zu nennen. Verbindungen mit Epoxid-, Thiiran-, Aziridin-, Isocyanat- und Isothiocyanatgruppen benötigen zur Polymerisation weitere Verbindungen mit komplementären reaktiven Gruppen. So können beispielsweise Isocyanate mit Alkoholen zu Urethanen und mit Aminen zu Harnstoffderivaten polymerisieren. Analoges gilt für Thiirane und Aziridine. Die komplementären reaktiven Gruppen können dabei entweder in einer zweiten erfindungsgemäßen Verbindung vorhanden sein, die mit der ersten gemischt wird, oder sie können durch Hilfsverbindungen, die zwei oder mehr dieser komplementären Gruppen enthalten, in das Polymerisationsgemisch eingebracht werden. Enthalten diese Verbindungen jeweils zwei dieser reaktiven Gruppen, so entstehen lineare Polymere mit überwiegend thermoplastischem Charakter. Enthalten die Verbindungen mehr als zwei reaktive Gruppen, so entstehen vernetzte Polymere, die mechanisch besonders stabil sind. Die Maleinimidogruppe eignet sich besonders zur radikalischen Copolymerisation mit olefinischen Verbindungen wie Styrol.

Bevorzugte polymerisierbare Gruppen  $Z^1$  und  $Z^2$  sind diejenigen, die der radikalischen Polymerisation zugänglich sind, also besonders die olefinisch ungesättigten Gruppen, und unter diesen haben in Kombination mit  $Y^1$  bzw.  $Y^2$  die Gruppen



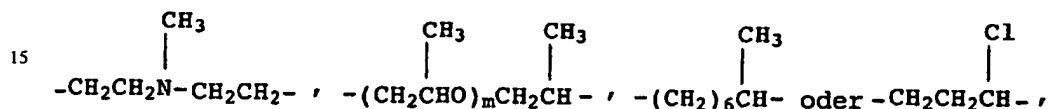
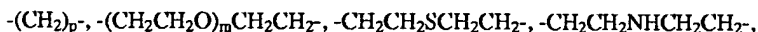
besondere Bedeutung.

Die in den erfindungsgemäßen Verbindungen enthaltenen Molekülteile  $Z^1$ ,  $Z^2$ ,  $A^1$ ,  $A^2$ , M und X sind über Brückenglieder  $Y^2$ - $Y^4$  wie -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O-, -NR-CO-NR- oder auch über eine direkte Bindung miteinander verknüpft, wobei mindestens eine Verknüpfung des Spacers  $A^1$  bzw.  $A^2$

mit der mesogenen Gruppe durch eine Carbonatgruppe (-OCOO-), eine Carbamatgruppe (-O-CO-NR- oder -NR-CO-O-) oder eine Harnstoffgruppe (-NR-CO-NR-) erfolgt. Chirale polymerisierbare Verbindungen mit einer dieser Gruppen haben die vorteilhafte Eigenschaft besonders niedriger Phasenumwandlungstemperaturen und breiter Phasenbereiche und sind somit für Anwendungen bei Raumtemperatur besonders geeignet. Dies trifft besonders für die Carbonatgruppe zu.

- 5 Als Spacer A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> kommen alle für diesen Zweck bekannten Gruppen in Betracht. Die Spacer enthalten in der Regel 2 bis 30, vorzugsweise 3 bis 12 C-Atome und bestehen aus vorwiegend linearen aliphatischen Gruppen. Sie können in der Kette z. B. durch nicht benachbarte Sauerstoff- oder Schwefelatome oder Imino- oder Alkyliminogruppen wie Methyliminogruppen unterbrochen sein. Als Substituenten für die Spacerkette kommen dabei noch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl und Ethyl in Betracht.

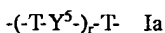
- 10 Repräsentative Spacer sind beispielsweise:



wobei

m für 1 bis 3 und p für 1 bis 12 steht.

- 20 Als Reste M können alle bekannten mesogenen Gruppen dienen. Insbesondere kommen Gruppen der Formel Ia

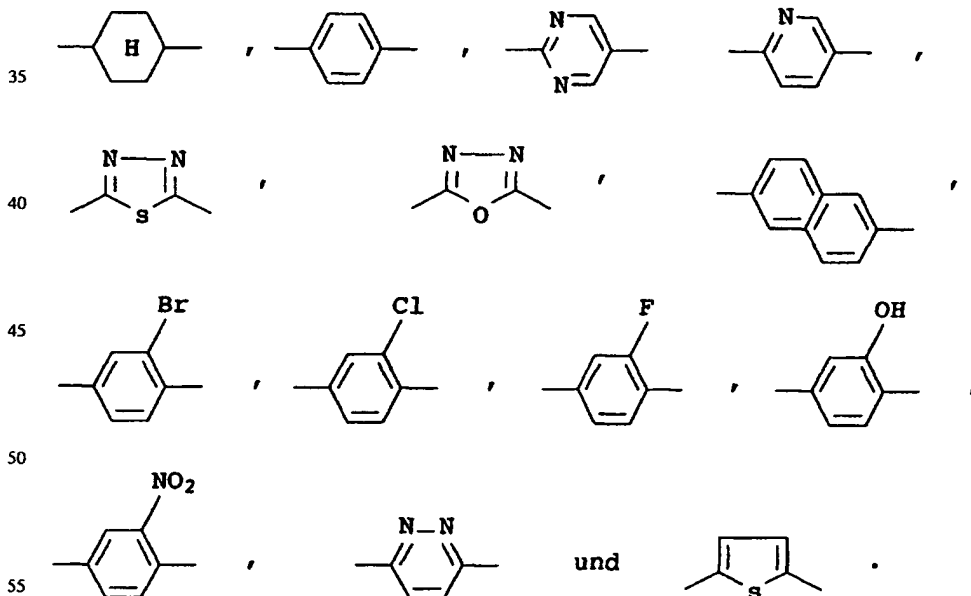


in Betracht, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 25 T zweiwertige gesättigte oder ungesättigte iso- oder heterocyclische Reste,  
Y<sup>5</sup> Brückenglieder gemäß der Definition für Y<sup>1</sup>-Y<sup>4</sup>; -CH<sub>2</sub>-O-; -O-CH<sub>2</sub>-; -CH=N-, -N=CH- oder -N=N-,  
r 0, 1, 2 oder 3,  
wobei die Reste T und Y<sup>5</sup> im Falle r > 0 gleich oder verschieden sein können.

Vorzugsweise ist r gleich 1 oder 2.

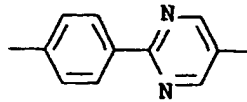
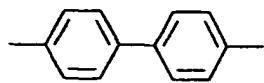
- 30 Die Reste T können auch durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy oder Nitro substituierte Ringsysteme sein. Bevorzugte Reste T sind:



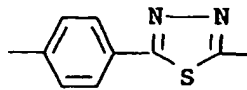
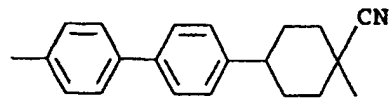
Bevorzugt als mesogene Gruppen M sind z. B.:

60

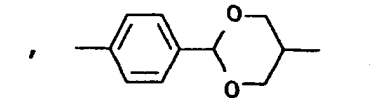
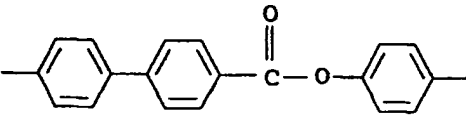
65



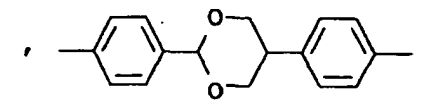
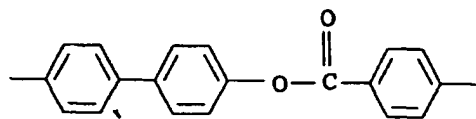
5



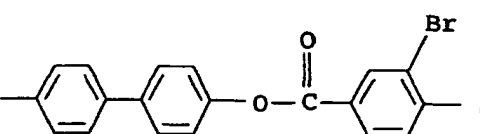
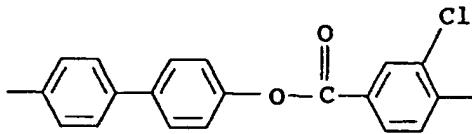
10



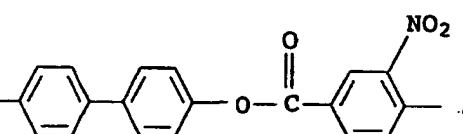
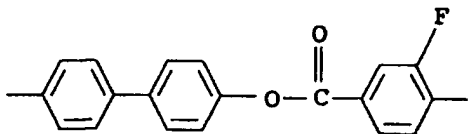
15



20

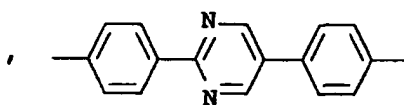
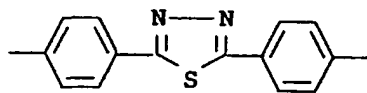


25



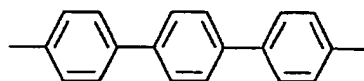
30

35



40

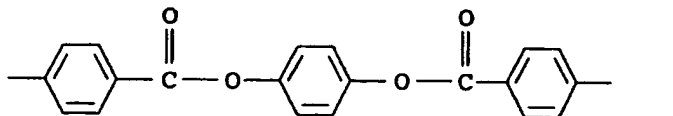
oder



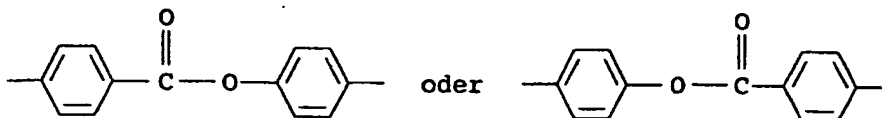
45

Besonders bevorzugt sind mesogene Gruppen M der folgenden Formeln

50



55



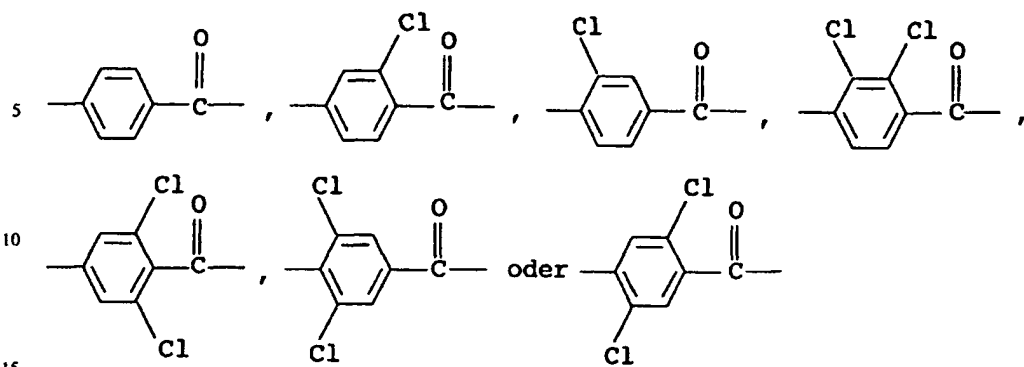
60

wobei jeder Ring bis zu drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der folgenden Gruppe tragen kann:  
 $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Monoalkylaminocarbonyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylcarbonyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylcarbonyloxy,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylcarbonylamino, Formyl, Halogen, Cyan, Hydroxy oder Nitro.

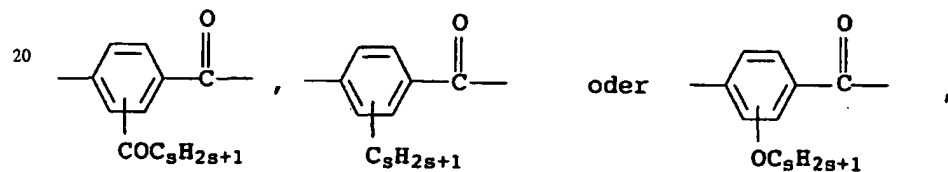
Bevorzugte Substituenten für die aromatischen Ringe sind neben Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Formyl und Hydroxy vor allem kurzkettige aliphatische Reste wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl sowie Alkoxy-, Alkoxycarbonyl-, Alkylcarbonyl-, Alkylcarbonyloxy-, Alkylcarbonylamino- und Monoalkylaminocarbonylreste, die diese Alkylgruppen enthalten.

65

Die äußeren Benzolringe der besonders bevorzugten Gruppen M haben vorzugsweise folgende Substitutionsmuster:

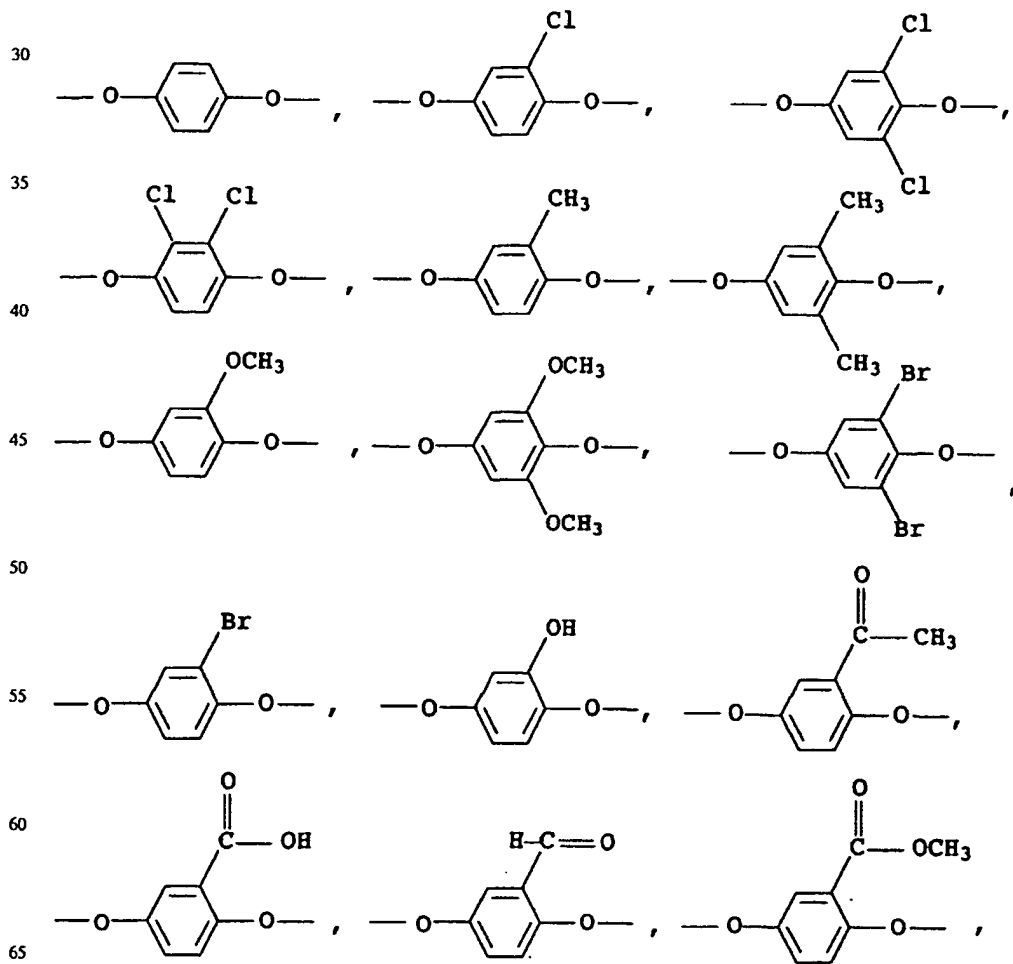


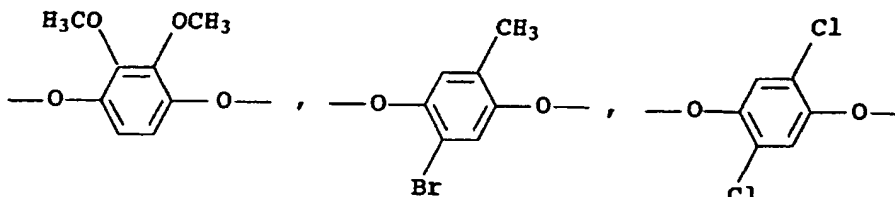
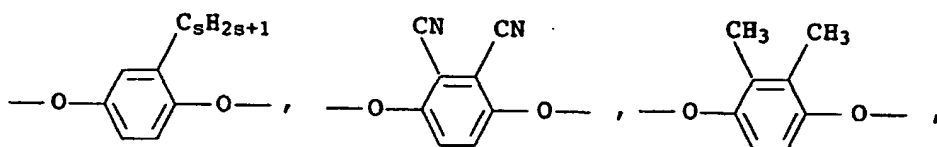
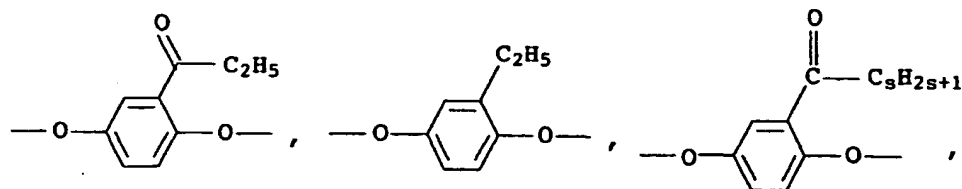
15 oder sie sind analog mit F, Br, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, CHO, COCH<sub>3</sub>, OCOCH<sub>3</sub> oder CN anstelle von Cl substituiert, wobei die Substituenten auch gemischt vorliegen können. Ferner sind die Strukturen



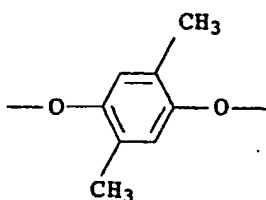
25 zu nennen, bei denen s 2 bis 20, vorzugsweise 8 bis 15, bedeutet.

Die bevorzugten Substitutionsmuster des mittleren Benzolrings der besonders bevorzugten Gruppen M sind:



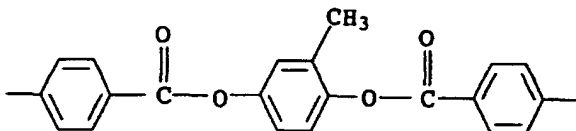


oder



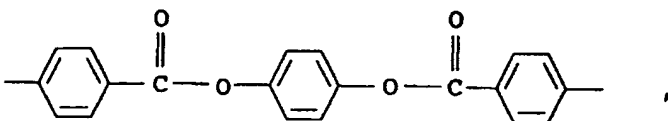
Bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen I sind auch solche, in denen die Restepaare  $Z^1$  und  $Z^2$ ,  $Y^1$  und  $Y^2$ ,  $Y^3$  und  $Y^4$  sowie  $A^1$  und  $A^2$  jeweils gleich sind.

Ganz besonders bevorzugt ist die mesogene Gruppe M der folgenden Formel



Von den erfindungsgemäßen Verbindungen I können auch Mischungen hergestellt werden. Solche Mischungen besitzen meist eine gegenüber den reinen Mischungskomponenten reduzierte Viskosität und haben in der Regel niedrigere flüssigkristalline Phasentemperaturen, so dass sie teilweise für Anwendungen bei Raumtemperatur geeignet sind.

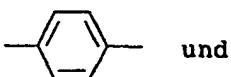
In den Mischungen der erfindungsgemäßen Verbindungen können nicht nur z. B. "dreikernige", gegebenenfalls an den Ringen substituierte, mesogene Gruppen M der Formel



hierbei steht in Formel Ia  
 $Y^5$  für

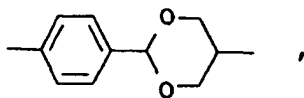


T für drei gleiche gegebenenfalls substituierte Reste



r für 2,  
als Molekülfragmente auftreten, sondern z. B. auch "Zweikernringe" Gruppen M der Formeln

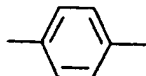




5

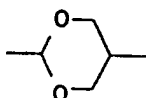
(hierbei steht in Formel Ia  
Y<sup>5</sup> für eine chemische Einfachbindung,  
T für unterschiedliche Reste

10



(ungesättigt isocyclisch) und

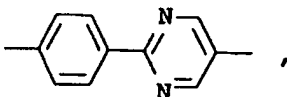
15



(gesättigt heterocyclisch), und

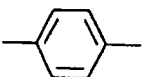
r für 1,  
oder

25



hierbei steht in Formel Ia  
Y<sup>5</sup> für eine chemische Einfachbindung,  
T für unterschiedliche Reste

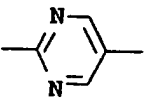
30



(ungesättigt isocyclisch)

und

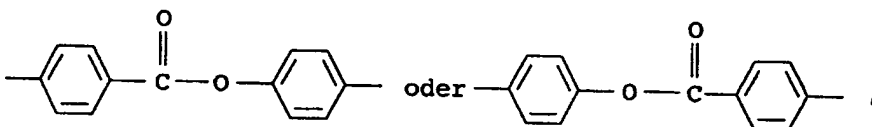
40



(ungesättigt heterocyclisch), und  
r für 1.

Besonders bevorzugte "zweikernige" mesogene Gruppen M sind dabei die Fragmente

45



50 welche zusätzlich noch an den aromatischen Ringen, wie vorstehend beschrieben, substituiert sein können.

Flüssigkristallzusammensetzungen, welche eine oder mehrere der Verbindungen der Formel I enthalten, können zusätzlich auch eine oder mehrere chirale Verbindungen enthalten. Auf diese Weise entstehen cholesterische flüssigkristalline Phasen, die vor allem interessante optische Eigenschaften haben und beispielsweise in Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel Licht von unterschiedlicher Wellenlänge reflektieren. Solche Flüssigkristallzusammensetzungen sind insbesondere für den Einsatz in optischen Elementen geeignet.

55

Als chirale Komponenten sind besonders solche geeignet, die einerseits eine große Verdrillungsfähigkeit aufweisen und andererseits gut mischbar mit den flüssigkristallinen Verbindungen sind, ohne die flüssigkristalline Phasenstruktur zu stören.

Bevorzugte chirale Verbindungen sind z. B. solche der allgemeinen Formeln Ib, Ic, Id, Ie

60

(Z<sup>1</sup>-Y<sup>5</sup>)<sub>n</sub>X Ib,

(Z<sup>1</sup>-Y<sup>1</sup>-A<sup>1</sup>-Y<sup>5</sup>)<sub>n</sub>X Ic,

65

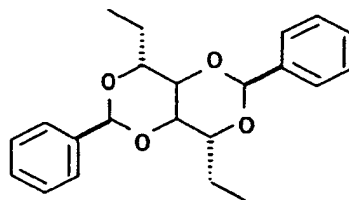
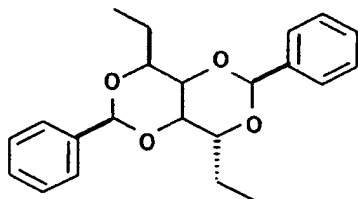
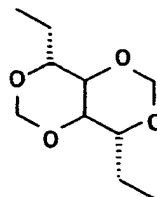
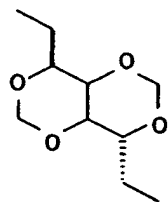
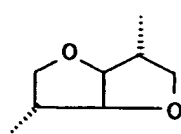
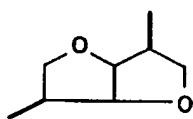
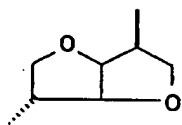
(P<sup>1</sup>-Y<sup>5</sup>)<sub>n</sub>X Id

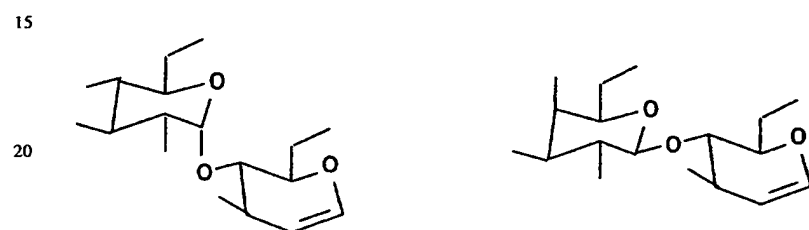
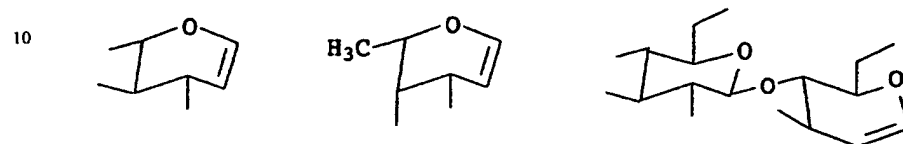
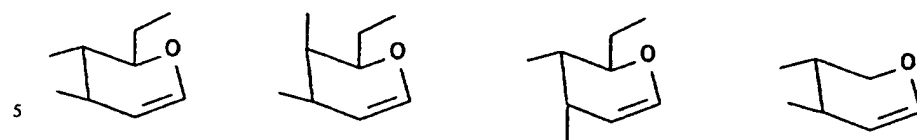
(Z<sup>1</sup>-Y<sup>1</sup>-A<sup>1</sup>-Y<sup>3</sup>-M-Y<sup>4</sup>)<sub>n</sub>X Ie,

# DE 198 59 584 A 1

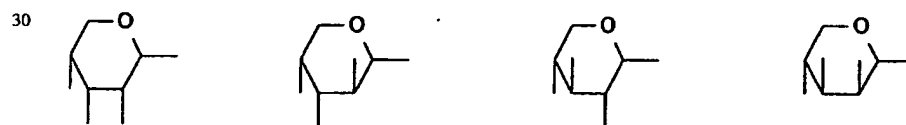
in der die Variablen  $A^1$ ,  $Z^1$ ,  $Y^1$ ,  $Y^3$ ,  $Y^4$ ,  $Y^5$  und  $n$  die oben angegebene Bedeutung für die Formel I besitzen,  $P^1$  für einen Rest, ausgewählt unter Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{30}$ -Acyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiert durch ein bis drei  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl und wobei die Kohlenstoffkette der Alkyl-, Acyl- und Cycloalkylreste durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann, steht,  $n$  für eine Zahl von 1 bis 6 steht und  $X$  ein  $n$ -wertiger chiraler Rest ist.

Reste  $X$  sind beispielsweise





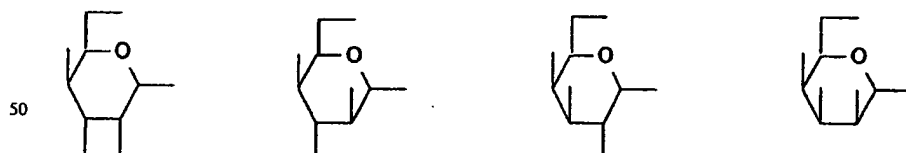
25



35



45



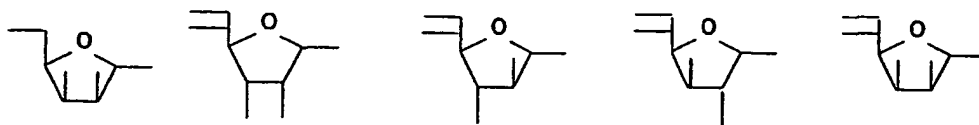
55

60

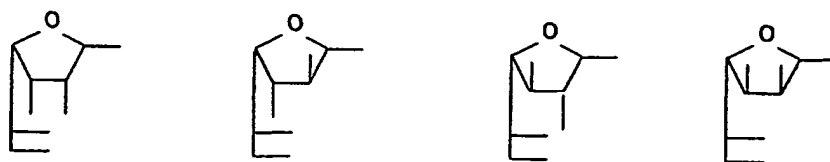
65



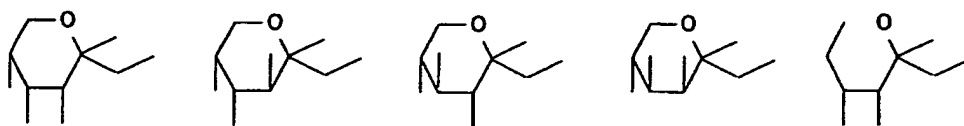
5



10



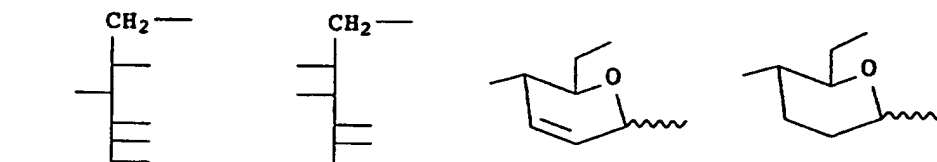
15



25



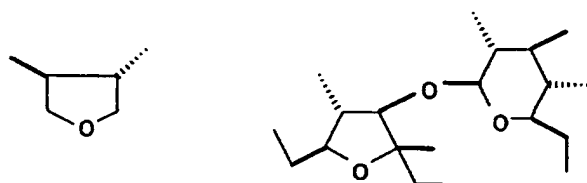
30



40



45

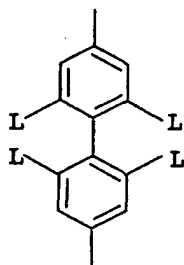
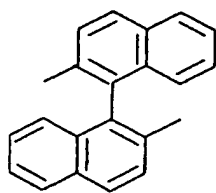


50

55

60

65

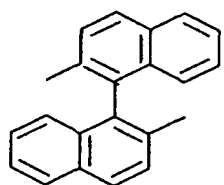
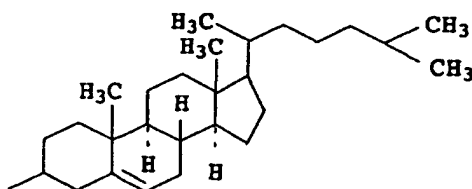
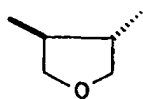
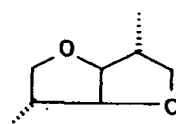
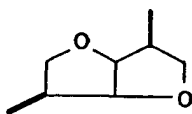
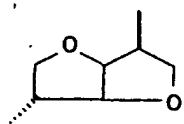


wobei

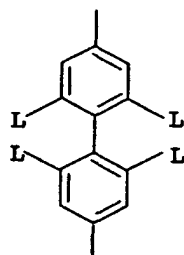
L C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, COOR, OCOR, CONHR oder NHCOR ist und R C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet.

(Die endständigen Striche in den aufgeführten Formeln geben die freien Valenzen an).

Besonders bevorzugt sind z. B.

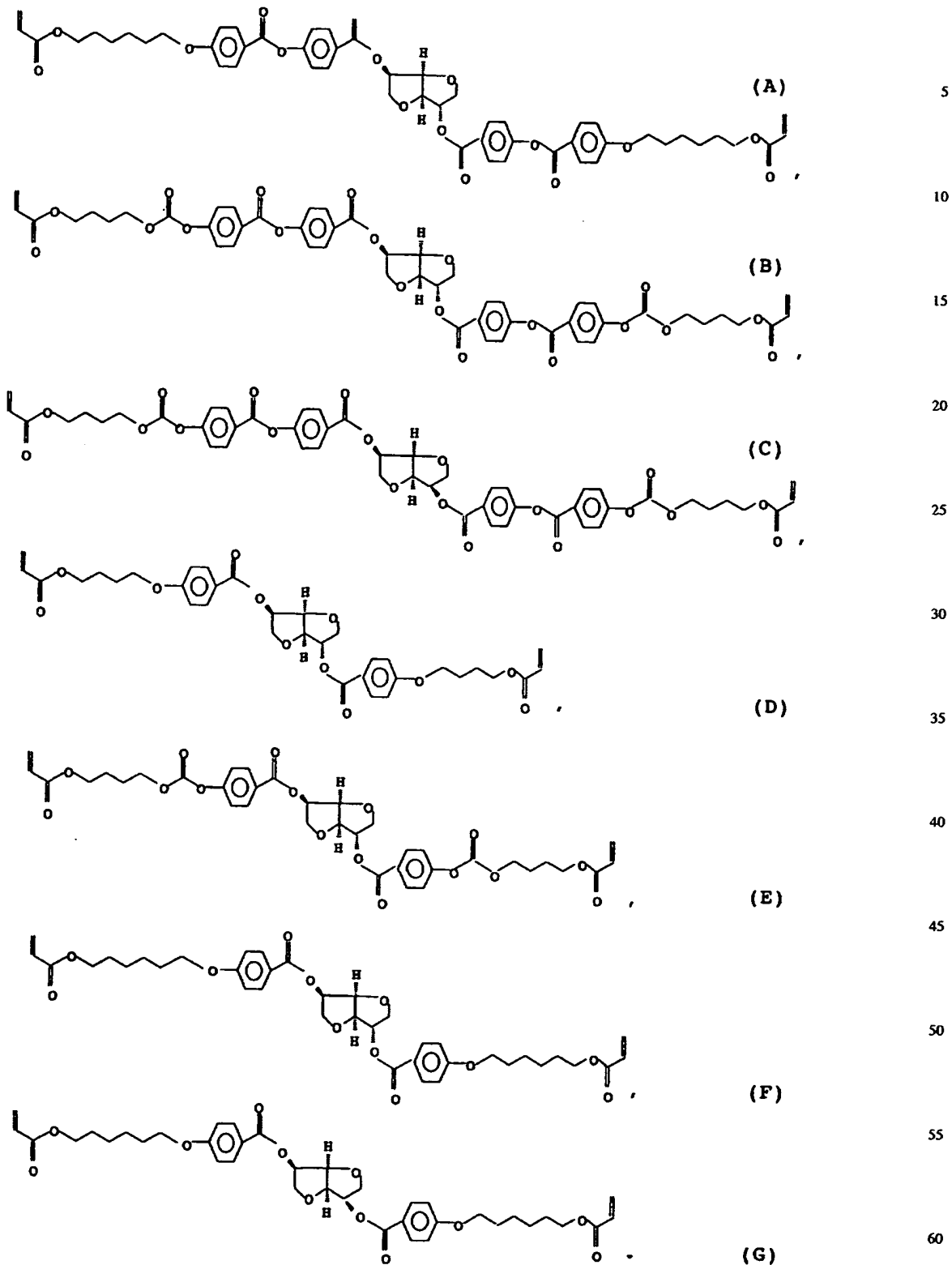


oder



Diese und weitere bevorzugte chirale Komponenten sind beispielsweise in der DE-A 43 42 280 und in den älteren deutschen Patentanmeldungen 195 20 660.6 und 195 20 704.1 genannt.

Besonders bevorzugte chirale Komponenten sind folgende Verbindungen (A) bis (G):



Polymerisiert man die erfindungsgemäßen Verbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen, so lässt sich der flüssigkristalline Ordnungszustand fixieren. Die Polymerisation kann je nach polymerisierbarer Gruppe z. B. thermisch oder photochemisch erfolgen. Zusammen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen lassen sich dabei auch andere Monomere copolymerisieren. Diese Monomeren können andere polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen, chirale Verbindungen, die ebenfalls bevorzugt kovalent einpolymerisiert werden, oder übliche Vernetzungsmittel wie mehrfachvalente Acrylate, Vinylverbindungen oder Epoxide sein. Besonders im Fall von

Isocyanaten, Isothiocyanaten oder Epoxiden als polymerisierbare Flüssigkristallverbindungen ist das Vernetzungsmittel bevorzugt ein mehrfachvalenter Alkohol, so dass beispielsweise Urethane gebildet werden können. Das Vernetzungsmittel muss in seiner Menge so an die Polymerisationsverhältnisse angepasst werden, dass einerseits eine zufriedenstellende mechanische Stabilität erreicht wird, andererseits aber das flüssigkristalline Phasenverhalten nicht beeinträchtigt wird.

Die Menge des Vernetzungsmittels hängt daher von der speziellen Anwendung der Polymerisate ab. Zur Herstellung von Pigmenten ist eine größere Menge Vernetzungsmittel vorteilhaft, zur Herstellung thermoplastischer Schichten oder z. B. für Display-Orientierungsschichten ist eine geringere Menge Vernetzungsmittel erforderlich. Die Menge des Vernetzungsmittels kann durch einige Vorversuche ermittelt werden.

Eine weitere Modifizierung der aus den erfindungsgemäßen Verbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen hergestellten Polymerisationsprodukte ist durch die Zugabe polymerer Hilfsstoffe vor der Polymerisation möglich. Solche Hilfsstoffe sollten vorzugsweise entweder in den Ausgangsmischungen löslich sein oder aber in einem mit den Ausgangsmischungen verträglichen organischen Lösungsmittel. Typische Vertreter solcher polymerer Hilfsstoffe sind z. B. Polyester, Celluloseester, Polyurethane sowie polyether- oder polyestermodifizierte oder auch unmodifizierte Silikone. Die für den gewünschten Zweck gegebenenfalls zuzugebende Menge an polymerem Hilfsstoff, seine chemische Natur sowie möglicherweise noch Menge und Art eines Lösungsmittels sind dem Fachmann in der Regel geläufig oder lassen sich ebenfalls experimentell durch wenige Vorversuche ermitteln.

Neben den Verbindungen der Formeln Ia bis Ic können noch weitere Verbindungen zugemischt werden, welche nicht kovalent in das polymere Netzwerk eingebaut werden. Dies können beispielsweise kommerziell erhältliche nematische Flüssigkristalle sein.

Weitere Zusatzstoffe können auch Pigmente, Farbstoffe sowie Füllstoffe sein.

Bei den Pigmenten können dies sein anorganische Verbindungen wie beispielsweise Eisenoxide, Titanoxid und Ruß, bei den organischen Verbindungen z. B. Pigmente oder Farbstoffe aus den Klassen der Monoazopigmente, Monoazofarbstoffe sowie deren Metallsalze, Dis-, azopigmente, kondensierte Disazopigmente, Isoindolinderivate, Derivate der Naphthalin- oder Perylentetracarbonsäure, Anthrachinonpigmente, Thioindigoderivate, Azomethinderivate, Chinacridone, Dioxazine, Pyrazolochinazolone, Phthalocyaninpigmente oder basische Farbstoffe wie Triarylmethanfarbstoffe und deren Salze.

Als optische Elemente im Sinne der Erfindung sind alle Gegenstände gemeint, welche die optischen Eigenschaften nematischer und/oder cholesterischer Flüssigkristalle ausnutzen. Im Einzelnen können dies auswahlweise Verzögerungsfolien, Notch-Filter, Farbfilter für Displays, Polarisatoren, aber auch einfach Spiegel für 1 dekorative Zwecke sein. Die dreidimensionale Gestalt der optischen Elemente kann planar, aber auch konkav oder konvex gekrümmt sein. Als besondere Ausführungsform können die polymerisierten Filme auch zu Pigmenten zerkleinert und nach Einarbeitung in übliche Bindemittel über übliche Auftragsverfahren, wie Spritzen, Walzen, Gießen, Sprühen, Rakeln oder Drucken auf einen Träger aufgebracht werden. Bevorzugte Ausführungsform der optischen Elemente ist eine planare Gestalt.

Wesentlich für die Qualität der optischen Elemente ist die Applikation der Verbindungen der allgemeinen Formel I beziehungsweise Mischungen, welche Verbindungen der allgemeinen Formel I enthalten, da über die Applikationsmethode die optische Qualität der Schichten bestimmt wird.

Als Applikationsmethoden eignen sich allgemein Spritzen, Rollen, Walzen, Gießen, Rakeln und Drucken.

Eine bevorzugte Ausführungsform ist hierbei das Auflösen des flüssigkristallinen Materials in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel in Kombination mit gegebenenfalls notwendigen Additiven. Als Lösungsmittel kommen hierbei THF, MEK, Toluol, Ethylacetat, Butylacetat in Frage. Als Additive können Polymerisationsinhibitoren beziehungsweise -initiatoren, Verlaufshilfsmittel, Entlüfter, Haftmittel etc. eingesetzt werden. Die isotrope Lösung wird über ein übliches Auftragswerk auf ein Substrat übertragen. Nach Durchlaufen eines Trockenkanals, wobei das Lösungsmittel entfernt wird, kann der nasse Film mit Hilfe von UV-Strahlung fixiert werden. Die erhaltenen Filme zeigen eine sehr hohe Reflektivität. Diese Filme eignen sich hervorragend als Polarisatoren in LC-Displays. In einer Ausführungsform werden hierzu über Kaschierprozesse mehrere Schichten solcher Filme übereinanderkaschiert und man kann über geeignete Auswahl von Selektivwellenlängen der gewählten Filme einen Polarisator erhalten, welcher das gesamte Licht des sichtbaren Spektrums abdeckt (EP 0 720 041).

Alternativ zu solch einem Mehrschichtpolarisator kann das Material I auch in Kombination mit geeigneten Verbindungen und Verarbeitungsbedingungen in sogenannten Breitbandpolarisatoren eingesetzt werden. Die prinzipielle Vorgehensweise hierfür ist in den Patentschriften WO 98/08135, EP 0 606 940-A2, GB 23 21 529 A, WO 96/02016 vorgezeichnet, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Auch Farbfilter lassen sich mit Mischungen herstellen, welche Verbindungen der allgemeinen Formel I enthalten. Hierzu können gezielt die benötigten Wellenlängen über dem Fachmann gebräuchliche Auftragsverfahren aufgebracht werden. Eine alternative Auftragsform nutzt die Thermochromie cholesterischer Flüssigkristalle. Durch Einstellung der Temperatur lässt sich die Farbe der cholesterischen Schicht von Rot über Grau nach Blau verschieben. Mit Hilfe von Masken lassen sich gezielt bestimmte Zonen bei definierter Temperatur polymerisieren. Entscheidende Einflussgröße für die Thermochromie und Händigkeit der cholesterischen Mischung, welche Verbindungen der Formel I enthalten, ist die Auswahl des chiralen Hilfsstoffs. Er bestimmt die Händigkeit des reflektierten Lichts wie auch die Thermochromie des cholesterischen Systems.

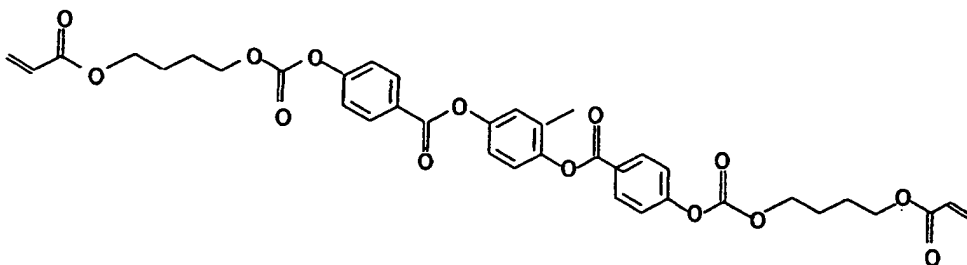
Neben den optischen Eigenschaften von cholesterischen Phasen, welche Verbindungen der allgemeinen Formel I enthalten, eignet sich auch die nematische Phase dieser Substanzen für die Anwendung in optischen Elementen. Ausgenutzt wird hierbei die Doppelbrechung eines solchen Systems. Angesprochen seien hier vor allem Verzögerungsfolien.

#### Beispiel 1

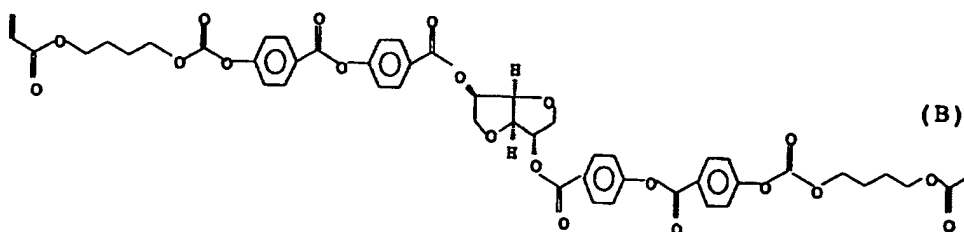
#### Rezeptur für gießfähige Mischung

Hauptkomponenten:

a) nematischer Flüssigkristall (nemLC): Verbindung der Formel:



b) chiraler Verdriller (chirDot): Verbindung der Formel (B)



c) Verlaufsmittel: Byk 361

d) UV-Initiator: Irgacure 369  
Rezeptur

Position	Einwaage
NemLC	16,125 kg
chirDot	Variabel, siehe unten
Byk 361	8 g
Irgacure	0,564 kg
THF	31 kg

Gesamtmenge: ca. 48 kg

Konzentration (Nemat):= 33,6 %

In ein geeignetes Rührgefäß mit Temperier- und Filtereinrichtung werden das Lösemittel THF, möglichst "frisch", d. h. peroxidfrei, vorgelegt. Unter Rühren wird der nemLC dazugegeben und dann das Verlaufsmittel. 30 Minuten wird gerührt und dann auf 40°C erwärmt. Dabei geht alles in Lösung. Eventuelle Trübstoffe werden über einen Filter abgetrennt. Nach Filtration wird der Initiator hinzugegeben.

Je nach gewünschter Farbeinstellung wird nun die entsprechende Menge chirDot, welches in THF vorgelöst ist, hinzugegeben (Verdrillerlösung: chirDot 10%ig gelöst in THF). Man erhält so die beschichtungsfertige Mischung.

Tabelle: mit chirDot-Mengen und die dabei erreichbaren Farbeinstellungen

Nr. / nm	Gew.-% Verdriller	Nr. / nm	Gew.-% Verdriller	Nr. / nm	Gew.-% Verdriller
1 / 750	3,12	6 / 625	3,80	11 / 500	4,73
2 / 725	3,23	7 / 600	3,96	12 / 475	4,95
3 / 700	3,36	8 / 575	4,12	13 / 450	5,25
4 / 675	3,52	9 / 550	4,32	14 / 425	5,54
5 / 650	3,64	10 / 525	4,52	15 / 400	5,95

Diese Lösung kann nun über verschiedene Beschichtungsmethoden auf ein geeignetes Substrat, wie PET, PP oder Polyacetat, übertragen werden.



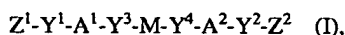
## Beispiel 2: Herstellung eines flüssigkristallinen Polymerfilms

Die Beschichtung erfolgt im Wesentlichen wie in der PCT/EP 98/05544 beschrieben. Dazu verwendet man eine Beschichtungsapparatur, die in Fig. 1 schematisch dargestellt ist. Eine Polyethylterephthalatfolie (PET-Folie) (G) mit einer Dicke von 15 µm wurde vom Folienwickel (F) kontinuierlich abgerollt und mit einem Messergießer mit einer gemäß Beispiel 1 hergestellten Mischung beschichtet. Die Gießgeschwindigkeit betrug 10 m/min (Gießüberdruck 0,3 bar; Gießspaltbreite 10 µm). Die Trocknung erfolgte bei 60 W im Trockner (C). Die Härtung der Schicht erfolgte durch UV-Fixierung in der UV-Anlage (A) während das getrocknete Band über die Kühlwalze (B) geführt wurde. Die gehärtete Cholesterische Schicht wurde auf die Rolle (D) aufgewickelt. Die Dicke der trockenen cholesterischen Polymerschicht betrug 2,5 µm.

Der ausgehärtete Polymerfilm ist vom Träger abziehbar und kann anschließend in herkömmlicher Weise weiterverarbeitet werden. So kann er beispielsweise auf eine andere cholesterische oder nicht-cholesterische Folie aufkaschiert werden; den Film kann man auch zu Pigmenten zermahlen, die man dann in ein Bindemittel einarbeitet und zur Herstellung erfindungsgemäßer optischer Elemente z. B. durch Spritzen, Gießen, Drucken usw. auf einen geeigneten Träger appliziert. Außerdem kann man die erfindungsgemäß erhaltene cholesterische Folie ein- oder beidseitig mit einer geeigneten Schutzschicht laminieren. Die oben beschriebenen Weiterverarbeitungsschritte basieren auf an sich bekannten Methoden und bedürfen keiner besonderen Erläuterung.

## Patentansprüche

1. Verwendung wenigstens einer polymerisierbaren flüssigkristallinen Verbindung der allgemeinen Formel I



worin

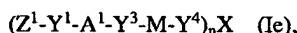
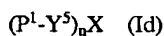
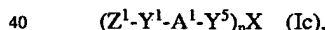
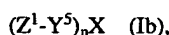
$Z^1, Z^2$  unabhängig voneinander für einen Rest mit reaktiven, polymerisierbaren Gruppen stehen;  
 $Y^1-Y^4$  unabhängig voneinander für eine chemische Einfachbindung, -O-, -S-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR- stehen, wobei mindestens eine der Gruppen  $Y^3$  und  $Y^4$  -O-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR- bedeutet, und R für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl steht;

$A^1, A^2$  unabhängig voneinander für einen Spacer mit 2 bis 30 C-Atomen stehen, in welchem die Kohlenstoffkette gegebenenfalls durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen ist; und,

M eine mesogene Gruppe steht;

für die Herstellung optischer Elemente mit farb- und polarisationsselektiver Reflexion.

2. Verwendung nach Anspruch 1, in Kombination mit wenigstens einer chiralen Verbindung der Formel Ib, Ic, Id oder Ie



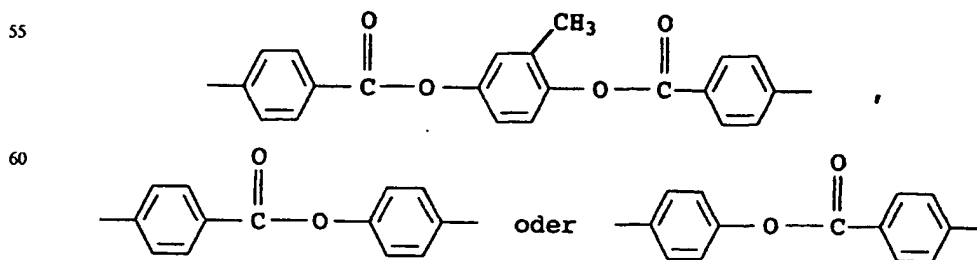
in der die Variablen  $A^1, Z^1, Y^1, Y^3, Y^4, Y^5$  und M wie oben definiert sind,

$P^1$  für einen Rest ausgewählt unter Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{30}$ -Acyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl, ggf. substituiert durch ein bis drei  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, und wobei die Kohlenstoffkette der Alkyl-, Acyl- und Cycloalkylreste durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann, steht;

n für eine Zahl von 1 bis 6 steht und

X ein n-wertiger chiraler Rest ist.

3. Verwendung nach Anspruch 1, worin M für



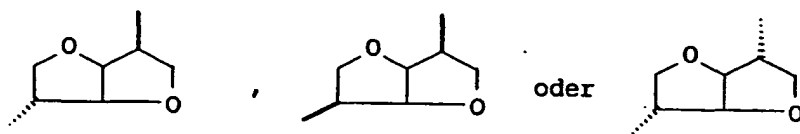
steht,

$Z^1, Z^2$  für  $H_2C=CH-$  stehen, und

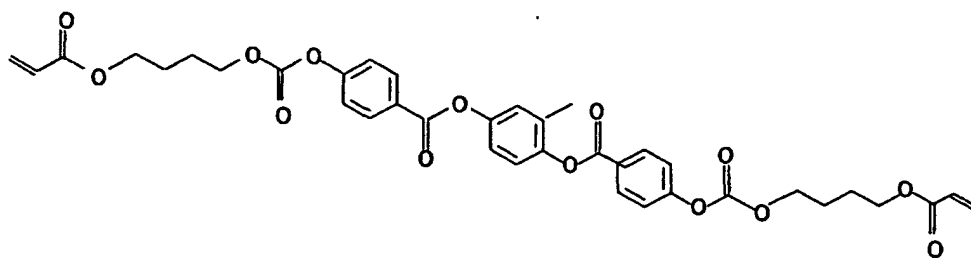
$A^1, A^2$  und  $Y^1$  bis  $Y^4$  wie oben definiert sind.

4. Verwendung nach Anspruch 2, worin die chirale Verbindung eine Verbindung der Formel Ic oder Ie ist, worin

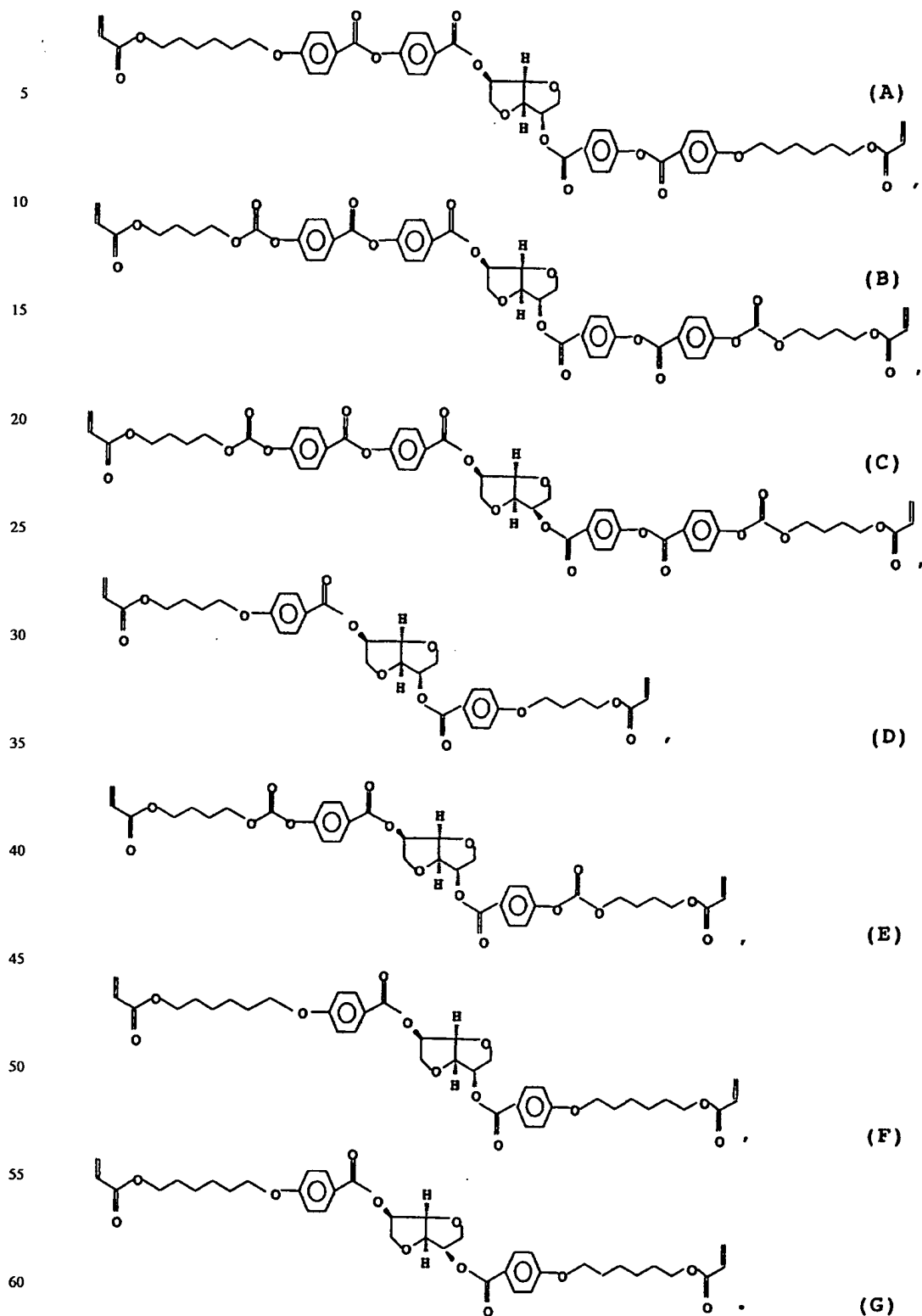
n gleich 2 ist,  
Z<sup>1</sup> für H<sub>2</sub>C=CH- steht und  
X für einen chiralen Rest der Formel



steht und  
 $A^1, Y^1, Y^3, Y^4, Y^5$  und  $M$  wie oben definiert sind.  
 5. Verwendung nach Anspruch 3, einer Verbindung der Formel



6. Verwendung nach Anspruch 4 oder 5 einer chiralen Verbindung ausgewählt unter



7. Verwendung nach einem der Ansprüche 2 bis 6, wobei das molare Verhältnis von nichtchiraler Verbindung der Formel I zu chiraler Verbindung der Formeln Ib, c, d oder e im Bereich von 1 : 0,01 bis 1 : 0,25 liegt.

8. Optische Elemente, hergestellt unter Verwendung wenigstens einer Verbindung gemäß der Definition in einem der Ansprüche 1 bis 7.

9. Optisches Element nach Anspruch 8, ausgewählt unter Polarisatoren, wie Breitband- oder Mehrschichtpolarisa-

# DE 198 59 584 A 1

toren, Farbfiltern, Verzögerungsfolien, Spiegel oder Kompensationsfolien.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

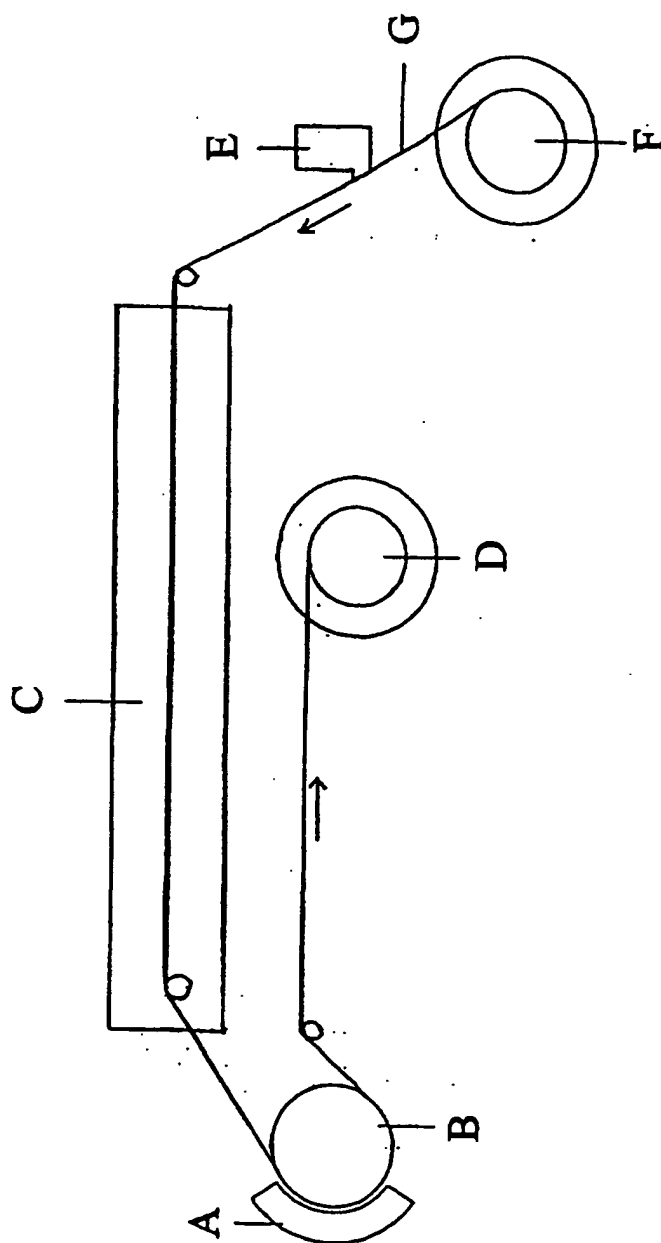


Fig. 1

